

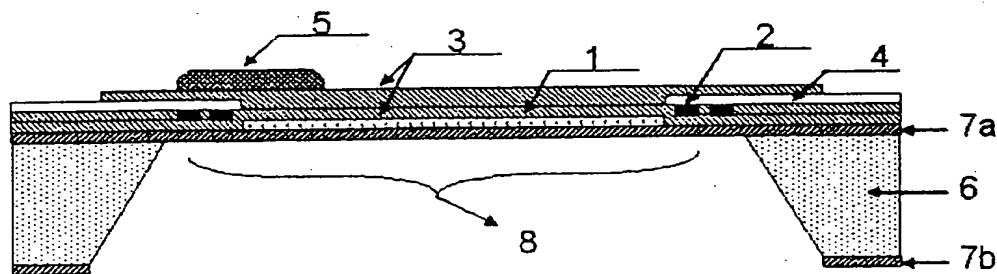









- |   |                              |  |
|---|------------------------------|--|
| (51) 国際特許分類:  | G01N 25/32                   | (72) 発明者; および  |
| (21) 国際出願番号:  | PCT/JP2005/004657            | (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 申 ウソク (SHIN, Woosuck) [KR/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).   |
| (22) 国際出願日:   | 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005) | 伊豆 典哉 (IZU, Noriya) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 松原 一郎 (MATSUBARA, Ichiro) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 村山 宣光 (MURAYAMA, Norimitsu) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 田嶋 一樹 (TAJIMA, Kazuki) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). |
| (25) 国際出願の言語:   | 日本語                          |  |
| (26) 国際公開の言語:   | 日本語                          |  |
| (30) 優先権データ:  |                              |  |
| 特願2004-075982   | 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) | JP   |
| 特願2004-201213   | 2004 年 7 月 7 日 (07.07.2004)  | JP   |
| 特願2005-024115   | 2005 年 1 月 31 日 (31.01.2005) | JP   |
| 特願2005-067297   | 2005 年 3 月 10 日 (10.03.2005) | JP   |
| (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). |                              |  |

〔続葉有〕

- (54) Title: MICRO THERMOELECTRIC TYPE GAS SENSOR

- (54) 発明の名称: マイクロ熱電式ガスセンサ



 Si   
  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>   
  SiO<sub>2</sub>   
  Pt/Ti  
 SiGe   
 Au/Ti   
 Catalyst

- (57) **Abstract:** A micro thermoelectric gas sensor comprising a thermoelectric transducer, a microheater, a catalyst layer formed on the microheater and heated by the latter and acting as a catalyst for catalytic combustion of combustible gas, and a sensor detector having an electrode pattern for these components and formed on a membrane of predetermined thickness; and a method of forming such micropattern in a state in which the microstructure of a functional material for catalysts or resistors is held under control at a predetermined position on a substrate.

- (57) 要約: 本発明は、熱電変換部と、マイクロヒータと、このマイクロヒータ上に形成され且つこのマイクロヒータによって温められる、可燃性ガスを触媒燃焼する触媒として作用する触媒層と、これらのための電極パターンを備えるセンサ検出部が、所定の厚さのメンブレン上に形成されたマイクロ熱電式ガスセンサ、並びに基板上の所定の位置に触媒又は抵抗体の機能性材料の微細構造が制御されたままの状態での微細パターンを形成する方法、である。



研究所中部センター内 Aichi (JP), 邱 法斌 (QIU, Fabian)  
[CN/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志  
段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業  
技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒1030022 東  
京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 1 号 真洋ビル 6 階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### マイクロ熱電式ガスセンサ

### 技術分野

- [0001] 本発明は、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサに関するものであり、更に詳しくは、可燃性の混合ガスからガス種を高精度で識別することができ、しかも簡単な構成で且つ安価な接触燃焼式マイクロガスセンサに関するものである。本発明は、低消費電力、高感度の濃度測定、及び高速応答を可能にする新しいタイプのマイクロ熱電式ガスセンサを提供するものである。
- [0002] また、本発明は、機能性材料の3次元的な微細パターン形成技術に関するものであり、更に詳しくは、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、その基板上に触媒又は抵抗体の微細パターンを形成する方法及び該方法で形成した微細パターンを有するガスセンサ及び熱電発電器に関するものである。
- [0003] 本発明は、ガスセンサ及び熱電発電器の基板上に機能性材料の微細パターンを形成する際に、その所定の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成することを可能とする微細パターン形成方法及びその応用製品を提供するものである。本発明は、例えば、導電性材料のパターン形成による導電配線パターンの形成、触媒材料のパターン形成によるガスセンサへの応用等、広汎な分野で利用可能な技術として有用である。

### 背景技術

- [0004] ガスセンサの安定した動作のためには、センサ素子を高温に加熱する必要がある。そのための従来のヒータは、セラミック基板上に、厚さ数十 $\mu$ mの厚膜の白金抵抗体等を印刷することにより形成されていた。そのセンサ素子は、小型化が困難なうえに、セラミック基板全体が加熱されてしまうため、昇温の応答性が数分と悪く、消費電力も数ワットと大きいという問題があった。近年、シリコンの異方性エッチング技術等を用いた微細加工技術により作製された、マイクロヒータは、例えば、ガスセンサ、赤外線センサ、流量計等のセンサ素子に幅広く用いられている。

- [0005] 例えば、一般的な半導体式ガスセンサには、ガスの濃度で抵抗が変化する感応膜を用いるものがあるが、この感応膜は、通常、200℃以上に加熱しないと活性化しない。このため、センサの応答性は、ヒータの性能に依存する。このガスセンサに、熱容量を極めて少なくしたマイクロヒータを適用することで、数十msで応答するガスセンサも実現可能であり、この技術に関しては、代表的な解説書がある(非特許文献1〜2)。
- [0006] 半導体マイクロセンサに機能膜を形成する方法としては、半導体基板上に形成された窒化珪素等の絶縁膜からなるメンブレン上に、触媒添加した金属酸化物からなる機能膜を直接塗布形成する方法が最も代表的である(特許文献1)。
- [0007] マイクロヒータを用いたガスセンサの作製技術は、約10年の歴史を持つ。マイクロヒータを普通に基板上に作製すると、その発熱エネルギーは、簡単に基板の方に逃げてしまうため、いわゆるMEMS加工等を用いて、熱の遮断又は熱容量の最小化を可能とする技術が広く使われてきた。すなわち、シリコンウェーハの片面にマイクロヒータ部、電極部等の素子部を作製し、その後、裏面を化学エッチングすることでメンブレン構造を作り、最後に、ガスとの反応を行う部分を素子の上に形成する、という3段階のプロセスが、最も一般的で、簡単な手法として使用されている。このマイクロヒータを用いたマイクロガスセンサは、大きく分けて、半導体式と接触燃焼式が報告されている。
- [0008] マイクロヒータ技術を利用した半導体式ガスセンサについては、数多くの論文が報告されているが、ガス検知素子部の材料、例えば、貴金属を添加した $\text{SnO}_x$ の酸化物半導体を信頼性高く作製することは極めて困難である。このガス検知用の酸化物半導体を安定に作製するために高温で焼成しようとする、マイクロヒータ、マイクロパターン化した配線等の特性が悪くなる等の問題がある。
- [0009] マイクロヒータ技術を利用した接触燃焼式ガスセンサとしては、例えば、接触燃焼式ガスセンサ(非特許文献3)が挙げられる。この接触燃焼式ガスセンサは、シリコン基板上に所定の肉厚を持つ二つのメンブレン上にガス検知素子と補償素子とが別々に設けられ、ガス検知素子部で可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を白金等の抵抗変化によって検出することで可燃性ガスを検知又は検量する。しかしながら、抵

抗変化を用いたガス検出装置にあつては、その精度を高めるためには、マイクロヒータの温度を極めて高い精度で維持しなければ、低濃度のガス検知ができなくなる。

[0010] それは、小さな温度変化に対しての抵抗変化分がそれほど大きくないためである。また、レファレンス(比較素子又は補償素子に対応する)を組み込んだブリッジ回路を用いていたため、ガス検出装置の構成が複雑になっていた。更に、水素、一酸化炭素、メタン等の混合ガスからなる可燃性ガスのガス種を識別する場合に、混合ガスの中から特定のガスのみを選択的に検出することが難しい。このため、数種類のガスを選択的に検出するためのセンサ構造を設けて、それからの信号を情報処理しなければならず、構成が複雑になるとともに、高価なものとなっていた。

[0011] その他に、マイクロヒータ技術を利用した接触燃焼式ガスセンサとしては、触媒燃焼式ガスセンサが挙げられる(特許文献2)。この種のガスセンサは、低温部がメンブレン上ではなく、基板上に形成されていたため、高温部の温度上昇が安定せず、応答速度が遅いという問題点がある。また、ガス選択性を与える構造に関しては、触媒温度の空間的な制御が極めて難しいため、各々の可燃性ガスを区別し、且つ定量することは難しい。

[0012] 更に、この種のセンサは、構造が複雑であるため、製造が難しく、信号処理も複雑であり、そのために、周辺回路も多く必要となる。温度差を発生させる構造に関しては、低温部がメンブレン上ではなく、基板上に形成されているために可燃性ガスに対してより大きなセンサ電圧出力を得ることができるが、周辺温度の変化等によって基盤温度が変化すると、基準点となる温度が変わる。出力を高めるには、このような構造よりは、この方法でいうサーモパイル部材に、熱電変換材料を積極的に用いる必要がある。このように、従来のセンサは、低消費電力、高感度の濃度測定、及び高応答性の点で改善すべき多くの問題があり、当技術分野では、それらの問題を解決することが可能な新しい技術の開発が強く求められていた。

[0013] 他方、機能性材料の微細パターンの作製には、ゾルゲル法を用いたコーティング、又は薄膜プロセスで基板上に薄膜を作製し、必要な部分を半導体プロセスで用いて残す方法が多数提案されている。これらの方法で用いられるパターン形成手法である、所謂、フォトリソグラフィ方法は、マスクによる部分的な露光による微細なパター

ンを形成する方法である。しかし、これらの他にも、特にマスクを使わずに微細パターンを形成する代表的な技術があり、例えば、スクリーン印刷、又はインクジェットがあげられる。

- [0014] 従来、機能性材料のパターンは、粉末状の粒子を主成分とするペーストをスクリーン印刷法によって基板上に塗布し、乾燥後に焼成する手法を用いて形成されていた。この機能性材料としては、例えば、導電性の配線、半導体セラミックスであるガスセンサ材料、焼成後に基板と素子を接着した部材、プラズマディスプレイパネルの蛍光体材料等が例示される。また、インクジェット法も、近年において、微細パターン形成手法として利用され始めた新しい技術である。
- [0015] しかしながら、パターンの微細化が進むにつれ、スクリーンマスクの伸縮・位置決め誤差などの原因で高精度の塗布が困難になってきた。微細パターンの場合、スクリーンの作製が困難であり、量産の場合、耐久性の問題が発生しやすい。更に、粘度が低いとパターンが難しくなるため、ペーストの粘度に制限がある。インクジェットは、使用可能な粘度範囲が約5〜50mPa・sであり、非常に狭い。更に、粒子状物質を含むペーストとなると、粒子サイズの制限が多く、応用範囲が狭い。更に、スクリーン印刷法、又はインクジェット法は、平面上のパターン形成は可能であるが、3次元的な構造体へのパターン形成は困難である。
- [0016] 例えば、基板表面形状に凹凸があつて、その溝底の特定部分に機能性材料の微細パターンを形成することは、スクリーン印刷、インクジェット印刷、薄膜蒸着方法では、何れも困難である。基板の一部をエッチングし、その溝底の特定部分に触媒薄膜を微細パターンとして形成し、その発熱から温度差を作つて、熱電変換材料により発電するシステムの場合でも、薄膜蒸着方法を用いるため、その溝底に微細パターンを精度を高く形成することが難しい。更に、薄膜蒸着で触媒を形成する場合、ナノ粒子を原料とする高性能の触媒パターンを形成することが難しく、性能の悪い触媒パターンになりやすい。そのため、触媒反応を引き起こすために、ヒータ加熱を必要とする等の問題があつた。
- [0017] 一方、ディスペンサ技術を活用し、微細パターンを作製することが試みられている。従来、ディスペンサは、エポキシ系接着剤、導電性接着剤等を含む各種の接着剤、

又はグリース、オイル等の各種潤滑剤等の塗布によるパターン形成方法として用いられている。最近では、ディスプレイパネルの製造において、蛍光体の塗布等にも用いられるようになってきている(特許文献3)。更に、ディスペンサを用いて、誘電体材料を塗布して、その微細なパターンを形成した報告例もある(非特許文献4)。しかし、これらは、単純に材料を塗布する手段としてディスペンサを利用したものである。

[0018] このように、従来、ディスペンサは、微細加工の分野における材料の塗布手段の一つとして利用されている事例はあるものの、例えば、材料の3次元的微細構造を原理とする特定の機能性を発揮する材料を用いる場合、その機能性材料の原料ペーストの主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造を制御して設計、調製し、これを、その所定の微細構造が制御されたままの状態でも微細パターン化することを可能とする微細パターン形成技術として利用することは、全く考えられていなかった。

[0019] 特許文献1: 日本国特開平8-278274号公報

特許文献2: 日本国特開2001-99801号公報

特許文献3: 日本国特開2003-317618号公報

非特許文献1: Microsensors MEMS and Smart Devices, J.W. Gardner, 280-300項, 2001年

非特許文献2: John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, ISBN 0-471-86109-X

非特許文献3: 日経エレクトロニクス、117-118頁、2003年11月号

非特許文献4: J.E.Smay, Langmuir 2002, 18, 5429

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0020] このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記問題を解決することが可能で、熱電式ガスセンサのマイクロ素子化を可能とする新しい技術を開発することを目標として鋭意研究を重ねた結果、熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成することで、低消費電力、高速応答で、高感度の濃度計測を可能とするガスセンサ素子の実現できることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。本発明の第1の態様は、低消費電力、高感度の濃度測定及び高速応

答を可能にするマイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供することを目的とするものである。

- [0021] また、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、ガスセンサ及び熱電発電器において、基板上に形成するための、予め設計し、調製した機能性材料の組成、粒子形状及びその分布状態を含む所定の微細構造を、その所定の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成する技術を開発することを目標として鋭意研究を重ねた結果、ディスペンサを利用した特定の構成を採用することで所期の目的が達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の第2の態様は、ガスセンサ及び熱電発電器の基板上に触媒又は抵抗体の原料の機能性材料の3次元的な微細パターンを形成する方法及び該方法を使用して作製された微細パターンを構成要素として含むガスセンサ及び熱電発電器を提供することを目的とするものである。
- 課題を解決するための手段

- [0022] 次に、本発明の第1の態様について更に詳細に説明する。

本発明のマイクロ熱電式ガスセンサは、基板に熱遮蔽のためのメンブレンを形成し、このメンブレン上に、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材と、この反応による発熱から発生する局所的な温度差を電圧信号に変換する熱電変換材料膜と、ガスセンサの安定したガス検出を促すための温度制御用のマイクロヒータとを形成し、且つ熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成したことを特徴とするものである。この熱電式ガスセンサは、触媒の発熱による温度差を、高感度で検知できる熱電変換原理で電圧に変えることで、抵抗変化を用いたガス検出装置と比べて、ドリフトが起こらないことから、特に、低濃度のガス検知に優れた特性を発揮できる。

- [0023] 本発明のガス検出センサにおいては、ガスセンサの安定したガス検出を促すために、特に、ガスとの反応が行われる触媒部の温度を触媒反応が安定的に行われるようにするために、触媒部のみをマイクロヒータ部で加熱し、温度制御できるようにすることが重要であり、それにより、センサ素子の高応答性と低消費電力化が可能となる。更に、この触媒部及びマイクロヒータ部は、例えば、シリコン基板上に熱遮蔽のために形成した厚さ1  $\mu\text{m}$  以下のメンブレンに乗せた構造とし、ヒータを薄膜化することで、ヒータ部の熱容量を低減するとともに、ヒータとシリコン基板を空間的に分離すること



で、シリコン基板への熱伝達を極限まで低減し、それによって、センサ素子の高応答性と低消費電力化が可能となる。

- [0024] 本発明では、メンブレンを作製するために、例えば、シリコン基板に対するアルカリ溶液の異方性エッチング技術が使用される。この技術は、具体的には、シリコン結晶の(111)面が他の主要な(100)面や(110)面に比べて著しくエッチング速度が小さいという現象を利用した、シリコン基板の異方性エッチングであり、所謂マイクロシステムの研究で利用されている技術である。これは、実際に駆動するところを小型化することで、低消費電力、高速応答のセンサができるため、気体の流量センサへ応用された技術である。本発明では、基板の基材はシリコンと同効のものであれば同様に使用することができる。
- [0025] 一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なるマイクロ熱電式水素センサの特徴としては、マイクロヒータの構造とともに、熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。熱遮蔽のために形成したメンブレンは、1平方ミリメートル位から割れ易くなるため、大きいメンブレンを作るのは極めて難しい。この面積以内に、ヒーターパターン、熱電パターン及びその電極を作り込み、マイクロ熱電式水素センサを作製する。
- [0026] 特に、温度変化の検知においては、局所的な温度差を熱電変換するために、熱電性能の高い材料を用いることでその効率を高めることができる。本発明では、例えば、SiGeの半導体薄膜材料を適用することで、高感度のガス検知が可能となる。また、熱電パターンは、熱電対の片分にすることで、ヒータと熱電薄膜パターンを同じ面上に形成し、且つ、絶縁膜及び電極取り出し用のエッチングウィンドウを極力減らし、より簡単なプロセスで素子を作製する。或いは、熱電対の直列回路を重ねて、より微弱な温度差から大きい電圧出力を出すことも可能であり、この場合、周辺回路を大幅に簡略することができる。
- [0027] 2個以上の複数のメンブレンを作製し、低温部を高温部とは別のメンブレンに設けて、高温部と同じ温度になるようにマイクロヒータで温度制御することで、触媒反応による温度差が周辺の温度変化に影響を受けないようにすることができる。更に、この構造では、オフセット電圧を最小限に抑えることが可能である。
- [0028] センサ表面の触媒材料の種類を変え、単独又は異種類素子を組み合わせることに

より、検知ガスの選択性を与えることが可能である。それにより、例えば、水素、一酸化炭素、メタン、プロパンの識別が簡単、且つ正確にでき、本発明は、これらの混合ガスの識別及び定量測定に極めて有用である。

- [0029] マイクロ素子は、素子を上から見た平面的な配線図だけではなく、幾つかのプロセスを重ねて行うプロセス設計を同時に考慮して設計しなければならない。一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なるマイクロ熱電式水素センサの特徴としては、マイクロヒータの構造とともに、熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。素子作製のプロセスには、以下のものを考慮する。
- [0030] 本発明では、熱電薄膜の高温熱処理を考慮し、例えば、熱電薄膜パターンを最初に作製し、その後、白金のヒーターパターン、最後に、金の配線パターンを形成する。熱電薄膜として、SiGeを用いる場合、スパッタ蒸着後に高温まで加熱処理することで、その結晶質を向上させ、熱電性能を高める。ヒータとして使われる白金薄膜は、高温で熱処理するとパターンが崩れて断線するなどが考えられるため、プロセスの順番としては、最初に、SiGeのパターンを形成する。
- [0031] 本発明では、例えば、白金ヒータ形成後に、プラズマ支援CVD (PECVD) 法を用いて、酸化膜の $\text{SiO}_2$ を絶縁層として形成し、電極接触部のウィンドウを開けてから、金の配線パターンを作製する。ヒータは、酸化物膜との付着力を高めるために、例えば、チタン膜を中間層として用いる。ヒータは、酸化膜、チタンに接触した状態で積層され、ヒータ上に熱的に接触した状態で酸化膜が積層され、この酸化膜上に熱的に接触して触媒層が形成される。
- [0032] プロセスの最後に、例えば、シリコン基板の背面をウェットエッチングすることでメンブレンを形成する。この場合、強アルカリの水溶液を用いたシリコンの加工技術を用いることができる。
- [0033] ウェットエッチングの後に、例えば、白金触媒を、スパッタ蒸着で形成する。触媒部の形成をウェットエッチングの後の、最後のプロセスにする理由は、高温熱処理、フォトリソグラフィ、エッチング等のプロセスの影響を極力受けなくするためである。
- [0034] 本発明は、可燃性の混合ガスからガス種を識別することができ、しかも簡単な構成でシリコンチップ上への集積化、高感度及び高速応答を可能とする新しいタイプのガ

ス検出センサを提供するものである。本発明は、熱電式水素センサのマイクロ素子化を可能とするものであり、この新しいマイクロ熱電式水素センサは、上記のマイクロヒータ付き接触燃焼式ガスセンサが抵抗変化を用いるのに対して、熱電変換原理を用いることから、安定した出力がドリフト無しで得られる長所を有する。

[0035] また、本発明のマイクロ熱電式水素センサは、触媒燃焼式ガスセンサ(日本国特開2001-99801号公報)とは異なり、マイクロヒータによる触媒温度のかけ方、更に、温度差の取り方が異なることから、異なる性能になる。本発明のマイクロヒータは、触媒温度を細かく制御することより、触媒そのものにガスの選択性を与えることで、簡単な素子でより選択性を高めるガスセンサとなる。また、熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成することで、高速応答及び高感度の濃度計測を可能にするガスセンサ素子が実現できる。

[0036] より詳細に説明すると、図4に、室温における熱電式ガスセンサの電圧信号と高温部と低温部の温度差との応答特性を示す。電圧信号は温度差の変化と同じ応答を示すことから、応答特性は、主に表面の温度差の変化によることが分かる。図4(a)の左の電圧信号(左横軸)と温度変化分(右横軸)は水素ガスに応答し、すぐフラットになり、濃度計測が可能になる。これは、図4(b)の高温部と低温部の各々の温度変化とは異なる。

[0037] もし、高温部だけが温度上昇し、低温部は基板の温度、つまり室温に固定されてしまうと、同じく高温部と低温部の温度差といっても、図4(b)のように緩やかな変化となり、図4(a)のような応答特性は得られない[日本セラミックス協会学術論文誌、申 ウソク他、2002年11月号995-998項(W. Shin, et.al., "Li and Na-Doped NiO Thick Film for Thermoelectric Hydrogen Sensor", Journal of Ceramic Society of Japan, 110 (11), pp.995-998 (2002))]

[0038] 次に、本発明の第2の態様について更に詳細に説明する。

本発明の微細パターン形成方法は、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、その基板上に触媒又は抵抗体の微細パターンを形成する方法であること、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製し、デ

イスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布すること、それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む微細構造が制御されたままの状態です定の微細パターンを形成すること、を特徴とするものである。

[0039] 本発明において、触媒又は抵抗体としては、好適には、貴金属が分散した酸化物又は結晶質の酸化物、例えば、アルミナ、酸化スズ等が例示されるが、これらに制限されるものではない。また、本発明において、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態です微細パターンを形成するとは、例えば、粒子サイズがナノメートルの大きさで、貴金属が分散された酸化物、又は結晶質の酸化物の粒子からなる所定の微細構造を有する機能性材料を、その微細構造を維持して微細パターン化することを意味する。また、本発明において、ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体を吐出させるとは、例えば、ディスペンサを用いて、触媒又は抵抗体の原料を、微細な電極の上、又はメンブレン等の特定の部分に選択的に形成することを意味する。

[0040] 本発明では、素子に発生した局所的な温度差を信号源、又は電力源とする素子の構成要素の一つである触媒部材の形成が、ディスペンサを用いた方法で行われ、また、触媒の性能を高めるために、触媒の原料となるペーストの粒子サイズがナノメートルレベルのものが用いられ、所定の形状、構造、及び微細構造を持つ微細パターンが形成される。本発明では、それらの具体的な構成は、素子の形状、構造、利用目的等に応じて任意に設計することができる。

[0041] 可燃性ガス燃料と空気の混合ガスを触媒反応によって発熱すると、熱と光が発生する。この燃焼反応の発熱によって発生する局所的な温度差を、熱電変換材料を利用して電気エネルギーに変えることができる。本発明では、触媒の形成においてディスペンサを使用することで、より高性能のガスセンサ又は熱電発電器を提供することができる。本発明では、例えば、安定した触媒反応による温度差発生を促すため、シリコン基板上に厚さ1  $\mu$  m以下のメンブレンに乗せた構造とし、それにより、素子の熱容量を低減するとともに、基板への熱伝達を極限まで低減し、素子の応答性を向上させることが可能である。

[0042] 本発明では、この燃焼反応の発熱によって発生する局所的な温度差を、熱電変換材料を利用して電気エネルギーに変えて、これを動力源として利用するためのシステムである燃焼熱電発電素子又は熱電式ガスセンサを提供することができる。近年、携帯電子機器、小型医療機器、自立ロボット技術の発達にともない、リチウム電池に代わって、数ワット級の超小型エネルギー源が必要とされ、マイクロ燃焼熱電発電器は、マイクロタービン等とは異なり駆動部がないため、小型で信頼性の高い、このマイクロ燃焼熱電発電器を用いた超小型発電システムの開発が望まれている。ガスセンサの場合でも、ドリフトが少なく、簡単な電気回路で、高性能のガス検出が可能である、熱電式ガスセンサの実用化が望まれている。

[0043] 本発明では、ペースト状に素子表面に形成してから加熱処理して焼成することで、最終的な触媒の構造が、酸化物のナノ粒子と、更にその表面に数ナノメートル大きさの貴金属が分散された複合体となるように、原料のペーストを調製する。即ち、触媒は、ペースト状の材料を素子表面に形成してから加熱処理して焼成することで、最終的な触媒の構造が、酸化物のナノ粒子と、更に、その表面に数ナノメートルの大きさの貴金属とが分散された複合体となるように、予め原料配合及びそれらの微細構造を設計し、原料のペーストを調製する。酸化物のナノ粒子としては、例えば、アルミナ、シリカ、酸化スズ、貴金属としては、例えば、Pt、Pd、Au、微細構造としては、例えば、酸化物の表面に金属のナノ粒子が所定の分散状態で分散されている構造が例示されるが、これらに制限されるものではない。

[0044] 触媒からの発熱エネルギーが周辺に伝わらないように、熱伝導の低いメンブレインの上に触媒が形成される。本発明において、ディスペンサを用いる利点としては、種々のニードル径の選択が可能であり、格子状など複雑な形状の触媒パターンを容易に作製できること、また、機械的強度に劣る薄い膜上にも塗布することができ、基板形状に捕らわれず幅広い応用が可能であること、この新型触媒を用いることで、デバイスの室温作動が可能となること、等が挙げられる。

[0045] 本発明の方法を利用することにより、図8に示したように、凹凸のある素子表面でも、複雑な形状のパターンが形成できる。図9には、メンブレンの上部に触媒パターンを形成した模式図を示してある。燃料ガスの流れを素子の下面のエッチングされた所

とすると、触媒は、メンブレンの下面に形成しなければならないが、その場合、図8のようなパターン形成が可能なディスペンサ方法が最も優れた生産性を持つと考えられる。よりきれいで細い線を塗布することで、上記のパターン以外の触媒パターンの形成も可能である。例えば、ラインを垂直に重ね書きすることで、格子状の触媒を描くことも可能と考えられる。また、線幅はノズルの内径を小さくすることと、吐出量を減らすことで達成できる。

[0046] 従来の薄膜プロセス法、スクリーン印刷法、インクジェット法による微細パターン形成方法では、例えば、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成することは困難であった。しかし、本発明の方法では、機能性材料のペーストの主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態では所定の微細パターンを形成することが可能であり、例えば、機能性材料として、予め微細構造を制御して調製した酸化物と触媒のペーストを用いた場合、その微細構造を完全に維持した形で所定の微細パターンを形成することが可能である。

[0047] 本発明は、機能性材料の高機能性化と微細パターンの高精度化とを同時に達成することを可能とするものであり、特に、ナノ材料の機能性の発現手段として重要である。本発明は、予め設計、調製した、特定の微細構造を有する機能性材料の原料を、その微細構造を維持して微細パターン化することで、触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電堆を高精度に作製することを可能にするものとして有用である。

[0048] また、本発明では、微細パターンに使われる触媒粉末又は触媒ペーストの作製において、例えば、金属の塩化物及び酸化物粉末を有機物分散材と直接混合し、パターン形成した後、150℃から300℃までの温度で加熱処理することで、ナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成が可能である。通常は高い温度まで加熱しないと金属塩化物のままのものであり、高温まで加熱すると金属超微粒子が大きくなる問題があった。本発明では、例えば、塩化物と有機分散材を混合して加熱することによって、150℃程度の低い温度でも金属超微粒子として還元され、粒成長を抑えることができる。

- [0049] ディスペンサでパターン形成が可能な応用は触媒だけに限らない。例えば、可燃性ガスと半導体材料との表面反応によって、半導体材料の抵抗変化を検出信号として検出するガスセンサであって、半導体材料の形成に本発明のパターン形成方法を適用することができる。従来の技術では、マイクロ素子への酸化物半導体材料の集積には、スパッタ蒸着のような物理的手法、又はゾルゲル溶液を塗布する化学的な手法が用いられていた。しかし、何れの手法でも、マイクロ素子に集積化した状態では結晶化に進まないため、最終的には加熱処理して結晶化する。このプロセスでは、マイクロ素子に悪影響を及ぼさないように極力短時間で低温加熱するため、十分な性能の半導体材料を作製することが難しかった。
- [0050] セラミックス触媒を用いたマイクロ素子は、例えば、0.5ppmという低濃度の水素ガスを検知することができる高感度センサ素子である。しかし、このマイクロ素子で、ppmレベルの低濃度ガスを検出する場合、その発生電圧は1マイクロボルト程度であり、信号電圧としては極めて小さい。簡単な電気回路ではノイズ同等となり、信号電圧として使用できないため、ノイズを減らす複雑な回路を必要とする。
- [0051] これに対し、本発明では、例えば、ディスペンサを用いて触媒の微細パターンを形成してマイクロ触媒熱電発電素子を作製した(図9、図10)。この熱電発電素子は、熱電対の直列した熱電堆となって、より電圧を大きくすることが可能であり、図11の1個の熱電対からなるセンサ素子と比較すると、この素子は、20個の熱電対からなる熱電堆(サーモパイル)であり、この熱電堆をセンサ素子に応用すると、その自発電圧信号を飛躍的に大きくすることができる。
- [0052] 熱電変換原理から考えると、単純に熱電対の数分だけ電圧が大きくなるため、20対の熱電体を用いると、1対の熱電素子より20倍大きい電圧信号が得られる。実際の実験でも同じ結果が得られた。図11のセンサ素子の場合、約40℃の温度差から4mVの電圧を発生した(図13)。熱電堆の場合、約3.2℃の温度差から約13.4mVの電圧を発生した(表1)。単位温度差当たりの電圧で換算すると、それぞれ0.1mV/℃、4.2mV/℃となり、数十倍の電圧信号向上となる。理論予測の20倍と異なる倍数が得られたのは、表面温度計測の誤差によるものであると考えられる。
- [0053] 本発明により、熱電堆のパターンは、容易に形成することが可能であり、これをセン

サ素子に用いることで、より高感度のガス濃度検知が可能となる。本発明では、結晶性の高い半導体粉末を直接微細パターンとして形成することが可能であるため、例えば、ガスセンサの高感度検知、高速応答等の高性能化が実現できる。

### 発明の効果

[0054] 本発明の第1の態様により、次のような効果が奏される。

- (1) 本発明では、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供することができる。
- (2) マイクロヒータにより触媒温度を細かく制御できる。
- (3) それにより、触媒そのものにガス選択性を与えることができる。
- (4) 簡単な素子でより選択性を高めたガスセンサを提供できる。
- (5) 熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成することで、高速応答及び高感度の濃度測定が可能となる。

[0055] また、本発明の第2の態様により、次のような効果が奏される。

- (1) 本発明では、可燃性ガスと反応する機能性材料の微細パターンを、その機能性を最大に発揮させるように形成することができる。
- (2) 幅広い粘度の原料を利用することが可能である。
- (3) 圧力及び衝撃に弱い構造の上にも微細パターンを形成できる。
- (4) 基板表面形状に凹凸があっても、特定部分に機能性材料の微細パターンを形成できる。
- (5) この方法を用いて、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を利用する熱電式ガスセンサ又は熱電発電素子の触媒形成が可能である。
- (6) 優れた性能の触媒をそのまま微細パターンとして形成できることから、素子の一部としての触媒性能を画期的に向上させることができる。
- (7) 触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とする。
- (8) 金属の塩化物と酸化物粉末を有機物分散材と混合して加熱処理することで、ナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成ができる。
- (9) また、この微細パターンをメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、ガスセンサ素子又は熱電発電器においてその触媒の発熱を最大限高めることができる。



(10) 従って、ガス検出濃度範囲が1ppm以下から、5%以上の可燃性ガスを容易に検知可能となる。

(11) 結晶性及び／又は微細構造が制御されたままの状態で塗布できる抵抗体パターン形成をメンブレンのようなマイクロガスセンサ素子構造に集積適用することで、抵抗体材料の特性が活かされ、低温動作でもガス応答速度が速いセンサ素子が得られる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0056] 次に、実施例に基づいて本発明の第1の態様を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

[0057] 一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なる本発明のマイクロ熱電式ガスセンサの特徴としては、マイクロヒータの構造とともに、熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。熱遮蔽のために形成したメンブレンは、1平方ミリメートル位から割れ易くなるため、大きいメンブレンを作るのは極めて難しい。そこで、本実施例では、この面積以内に、ヒーターパターン、熱電パターン及びその電極を作り込み、マイクロ熱電式水素センサを作製した。

#### [0058] (1) 基板

マイクロセンサの作製では、シリコンの異方性エッチングを用いるために、基板の選択及びエッチング止め膜の作製が重要である。本実施例では、凡そ300  $\mu$ mの厚みの(100)面のシリコン基板に、酸化膜及び窒化膜を形成した。酸化膜は、1000℃のウェット条件で成長させた熱酸化膜であり、その厚みを80nmとした。窒化膜は、LPCVD法で反応温度800℃で厚み250nmまで成長させた。これらの条件は、最後に、これらの多層膜がメンブレンとなることを考慮して、熱応力を最小限にしたものである。

[0059] SiGeの熱電薄膜を蒸着する前に、基板の上部全面にPECVDを用いてシリカ酸化物膜を形成した。酸化物の膜圧は250nmにした。膜厚は、エリプソメーターで確認したのち、後から破断面を電子顕微鏡で確認した。

#### [0060] (2) 熱電膜スパッタ蒸着

まず、SiGe合金(Si80%、Ge20%)に、リン又はホウ素を1%混合し、遊星ボールミルにて平均粒径数 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、成型体にしてから、1000℃で、5時間焼結(ホットプレス法)して焼結体を作製した。この焼結体をスパッタ用のターゲットとして用いた。このターゲットを用いて、高周波(RF)スパッタ装置を用いてSiGe系の熱電変換材料の成膜を行った。スパッタ条件は、蒸着圧力を約 $1.7 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 、スパッタ出力を150Wとした。この条件で60分スパッタ蒸着して、約0.3マイクロメートル程度の膜を形成した。膜の厚みは、エリプソメーターで確認したのち、電子顕微鏡を用いて、その破断面の直接観察から求めた。

[0061] (3) 絶縁膜形成と熱処理

スパッタ蒸着したSiGe薄膜と白金のヒータとの絶縁のために、PECVDを用いて、約300nmの酸化膜を蒸着した。プラズマCVD法は、チャンバー内に原料ガス(この場合は、酸化ケイ素を作るために、TEOSという原料を使用した。)を供給し、電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを発生させ、基板上で化学反応を起こさせることにより生成された物質を堆積させ、成膜する方法である。

[0062] その後、アルゴン雰囲気の中に入れて、900℃で約5時間加熱処理することで、結晶性を向上させたSiGe薄膜及び酸化膜を作製した。後から酸化膜の一部をエッチングで取り除き、電極との接触部(ウィンドウと称する)を形成した。この際、ウィンドウのパターンは、フォトリソグラフィーを用いて形成した。

[0063] (4) 白金ヒータ薄膜の成膜

リフトオフ方法とスパッタ蒸着法で白金ヒータを作製した。リフトオフ加工は、エッチング不可能又は困難な薄膜のパターニングに用いられる。リフトオフ加工とは、目的とするパターンの逆パターンを、基板上に金属、フォトレジストなどで構成し、目的薄膜を蒸着後、不用部分を金属、フォトレジストと共に除去し、目的とするパターンを残す方法である。まず、フォトレジストで逆パターンを作製し、スパッタ蒸着で、チタン60nm、白金250nmを蒸着した後、リムーバーでパターン以外の部分を除去した。

[0064] (5) 絶縁膜形成及びウィンドウ開け

SiGe薄膜と、白金のヒータと、配線金属と、触媒との絶縁のために、PECVDを用いて、約300nmの酸化膜を蒸着した。また、その一部をドライエッチングで取り除き、

ウィンドウを形成した。ドライエッチングには、反応性イオンエッチング (RIEエッチング) を用いた。RIEエッチングは、装置に導入したガスに高周波電力を印加してプラズマ状態とし、そこで生じた+イオンを加速して、基板に衝突させ、エッチング (物理化学的に削る) 反応を促進させる技術である。この方法では、ガスの圧力を数Pa (数十mTorr) 以下にすると、イオンの運動方向が揃うので、削りたい (基板に垂直) 方向に加工できる。これを異方性エッチングと呼び、半導体の微細加工には不可欠な方法である。

[0065] エッチング現象を生じるには、原則として、削りたいものとガスが反応してできる生成物が揮発性物質になることが必要である。導入ガスには、基板材料と反応しやすく揮発性物質を作りやすいフッ素、塩素などのハロゲンを含む化合物を用いた。酸化物をエッチングするために、 $\text{CHF}_3$  ガス及び $\text{CH}_4$  ガスを用いた。酸化膜のエッチングは、 $\text{CHF}_3 = 30\text{ccm}$ 、 $\text{CF}_4 = 80\text{ccm}$ 、圧力=6Pa、RF出力=100Wの条件で、RIEエッチングを行った。

[0066] 例えば、後から述べる窒化膜をエッチングする際には、 $\text{CH}_4$  を導入ガスとし、プラズマ励起でF (原子) を生じることで、窒化膜 (固体) とFが反応し、 $\text{SiF}_4$  等の気体となって除去される反応を利用した。電極及び金属配線となる金のパターンは、リフトオフ方法とスパッタ蒸着法で作製した。まず、フォトリソグラフィで逆パターンを作製し、スパッタ蒸着で、チタンを60nm、金を300nmと蒸着した後、リムーバーでパターン以外の部分を除去した。

[0067] (6) ウェットエッチング

基板の下面の窒化膜の一部のパターンを取り除き、窒化膜が取り除かれたところからウェットエッチングできるようにした。これをウェットエッチングマスクとも呼ぶ。パターンはフォトリソグラフィで作製し、窒化膜の除去はRIEエッチング手法で行った。 $\text{CF}_4 = 80\text{ccm}$ 、圧力=6Pa、RF出力=100Wの条件で、RIEエッチングを行った。窒化物で保護されてない、且つ、エッチングに露出させたくない所、例えば、基板のエッジ、上部面等はワックスを塗って保護した後、これを50%のKOH水溶液に浸漬してウェットエッチングを行った。溶液の温度は80℃の条件で、約5時間でシリコン基板がエッチングできた。これを、エッチング速度を予測した上、所定時間経過後、取り出

し、蒸留水で洗浄した。

[0068] (7) 触媒薄膜のスパッタ蒸着

上記プロセスを終えた素子表面の一部に、触媒薄膜をスパッタ蒸着で形成した。薄膜をパターンとして形成させるために、素子の上にメタルマスクを載せてスパッタ蒸着を行った。触媒材料については、水素検知のために、白金触媒を用いた。白金ターゲットを用いて、高周波(RF)スパッタ装置で、蒸着圧力を約 $2 \times 10^{-1}$  Pa、スパッタ出力・時間を100Wで3分として、スパッタ蒸着することにより、触媒膜を作製し、熱電式ガスセンサを作製した。

実施例 2

[0069] マイクロガスセンサのガス応答特性について試験した。

(1) メンブレン又はマイクロヒータによる熱絶縁

マイクロ熱電式ガスセンサのマイクロヒータを100℃に加熱した際の、水素1%の空気混合ガスの100ccmフローに対する応答特性を図5に示す。左の軸に発生電圧信号、右の軸に高温部と低温部の温度差の変化を同時に示す。アルミナ基板上に形成したものと違って、消費電力が大きく軽減でき、2つのメンブレンで100℃に対して50mW、一つのメンブレンの素子の場合には100℃で25mW以下の消費電力となった。この低消費電力は、メンブレン構造のため、優れた熱絶縁ができたためであり、本マイクロ素子の代表的なメリットである。

[0070] (2) 高感度化

熱絶縁の効果により、低消費電力だけではなく、センサ素子の感度を大きく改善することができた。熱の伝わりが悪いメンブレン上に、熱容量の小さい触媒を形成することができたため、触媒でのガスの燃焼熱で触媒の温度を上げる効率が飛躍的に高くなった。アルミナ基板のセンサでの温度差発生は、同じく水素1%の場合、1℃に達しない反面(図4では0.15℃の温度差)、マイクロ素子の場合、約24℃と(図5の右縦軸)高い。触媒の大きさはアルミナ基板のもの $8.5 \times 8.5 \text{ mm}^2 = 72.25 \text{ mm}^2$ と比べて、約 $1 \text{ mm}^2$ と約70分の1であるが、温度差はむしろ $24 / 0.15 = \text{約}160$ 倍と飛躍的に大きい値が達成できた。熱電変換性能は薄膜材料の物質定数であるので、この高効率温度差発生はそのまま感度向上となる。

[0071] (3) 高速応答

図4又は図5に示した応答特性は、水素及び空気の混合ガスを一定の流量、100ccm、でテストチャンバーに流しながら取ったデータであったが、この方法では、秒単位の応答速度計測が困難である。マイクロセンサは、極小化した熱容量を有するため、ターゲットガスに対して秒以下の応答が期待できるため、その性能を確かめるため、以下のテストを行った。30リッタの箱の中にゴム膜を被せて密閉したセンサを導入し、30リッタの箱の中を水素1%の空気となるように水素を入れてからファンを回した。3分以上ファンを回してから、ゴム膜を破り、センサを水素混合ガスに暴露させた。4分経過してから30リッタ箱の蓋を全開し、空気に置換した。この方法では、フロー式では作れない瞬時のガス濃度変化が可能になる。

[0072] 図6は、上記の試験をマイクロ熱電式ガスセンサ(左)とアルミナ基板上に形成した熱電式ガスセンサ(右)に対して行い、その応答特性の違いを示したものである。90%レベルに達するまでの時間は、マイクロセンサの場合、アルミナ基板のセンサの約20秒より早く、約3秒所要された。

[0073] (4) 水素選択性

スパッタ法で作製した薄膜白金触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの可燃性ガス応答特性の温度依存性を図7に示す。高感度・高側応答等の性能を示しながら、ガス選択性は、今まで通り、室温付近で優れた水素選択性を示した。

[0074] 次に、実施例に基づいて本発明の第2の態様を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 3

[0075] 本実施例では、機能性材料の原料となるペーストの材料の探索及びその微細構造と触媒特性の関係を調べる予備実験として、種々の微細構造を有するペーストを作製し、ディスペンサを用いて基板上に触媒の微細パターンを形成した。

[0076] (1) 触媒用粉末及びペースト材料の調製

市販の塩化白金、塩化パラジウムの水溶液を作り、直接、酸化物の粉末と混ぜて、これを加熱乾燥することで出発原料の触媒用粉末を調製した。この粉末を、テルピネオールとエチルセルロースで作ったビークルと混合し、ペースト状の機能性材料を調

製した。

[0077] (2) ディスペンサによる微細パターン形成

素子の所定の位置に、ディスペンサを用いて触媒を塗布し、300℃で1時間加熱して触媒を作製した。触媒の大きさは、直径約0.5〜2.0mmの円形、又は幅0.5〜1.5mmの正方形のパターンとして形成した。

[0078] パターンの大きさは、吐出ノズルの内径で制限されるが、実際のパターン形成においては、吐出量、吐出圧力、基板との距離等のパラメータに大きく依存する。ディスペンサでペーストを塗布するとき、空気圧が高いほど勢いよくペーストが出てくるため、太い線ができ、終点ではより太くなる。よりきれいで細い線を塗布するためには、例えば、粘度が約3000cPのペースト原料を用いた場合、0.05MPa以下の空気圧でペーストの勢いをある程度抑えけるとともに、塗布する基板と注入針の先端の間隔は0.03mm以下でペーストを塗布することで微細パターンを形成できることが分かった。

[0079] (3) 印刷によるパターン形成

また、比較のため、更に、触媒特性の評価のために、同じペーストをシリコン基板に印刷して触媒パターンを作製し、その発熱特性を調べた。即ち、シリコン基板に、触媒ペーストを印刷し、400℃で1時間焼結することによって触媒厚膜を作製した。このセラミックス触媒と市販の貴金属触媒ペーストの性能も比較した。両方とも印刷機でシリコン基板に印刷した。更に、市販の白金触媒で、ガラス成分のフリットを含まない白金ペーストを検討した。例えば、TR707(田中貴金属製)の1200℃焼成で、多孔質膜が形成可能であり、これは、ガスセンサ、燃料電池等に適していた。

[0080] 印刷されたセラミックス触媒とスパッタ蒸着で作製した触媒は、100℃以上の温度ではほぼ同じ発熱特性を示したが、50℃以下からスパッタ蒸着で作製した触媒の発熱量は著しく減り、室温付近では殆ど発熱しなかった反面、セラミックス触媒は、室温付近でも効率よく触媒反応を起こし、発熱特性も良好であった。基板への熱伝導にも影響されるが、セラミックス触媒の場合、100℃と比べ、半分以上の発熱を示した。

#### 実施例 4

[0081] 熱電発電素子及び熱電式ガスセンサ素子において、触媒からの発熱エネルギーが周辺に伝わらないように、熱伝導の低いメンブレンの上にディスペンサを用いて触

媒の微細パターンを形成してマイクロ素子を作製した。メンブレン構造を有する熱電発電素子及び熱電式ガスセンサ素子は、図9、図10及び図11に示したものである。熱電発電素子は、マイクロヒータ構造が無いが、基本的には、図11のセンサ素子と同じであり、作製プロセスも同じである。

- [0082] 但し、図9、図10に示した熱電発電素子は、熱電対の直列した熱電堆となって、より電圧を大きくし、発電効率を高めた設計のものである。マイクロ熱電式ガスセンサ素子の作製プロセスは、本発明者らによる先の特許出願（日本国特願2004-075982）で詳細に記述されているように、基本的には、基板に熱遮蔽のためのメンブレンを形成する工程、このメンブレン上に熱伝変換材料膜パターン、ヒータパターン、配線パターン、及び触媒材料パターンを形成する工程、から構成した。

#### 実施例 5

- [0083] 本実施例では、実施例3及び実施例4で作製したガス検出センサのガス応答特性を調べた。混合ガス流量は100ml/minであった。被検出ガスとして、水素を含む空気混合ガスを使用した。60秒で混合ガスを流し始め、300秒で空気を流した。素子の上にガスが流れると、触媒の温度は上昇し始め、同時に高温部から低温部に熱流が流れ、温度勾配が発生し、ある時間が経過した後に温度差は一定になり、出力電圧は安定したDC電圧を出力した。
- [0084] 比較のために、図12に、スパッタ蒸着で作製した白金触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温から120℃までの応答特性を示す。メタルマスクを用いてメンブレン上だけに薄膜触媒を蒸着するプロセスも作業効率が低いこと、また、図に示したように、温度上昇も高くなく、その結果、温度差が低くなるため、高い電圧が得られないこと、特に、室温付近の低温では、触媒活性が低く、安定した触媒燃焼特性を維持するためには、100℃付近に触媒を加熱しなければならないこと、等の問題があった。
- [0085] 図13に、ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温での応答特性を示す。室温付近の25℃において、約40℃以上の温度上昇が発生し、素子上に温度差として計測することができることが分かった。また、この温度差を、電圧信号に熱電変換した信号が、電圧出力として確認できることが分かった。

- [0086] 図14に、ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ素子の水素濃度と信号電圧の関係を示す。動作温度は大気中の水分等の影響を防げるため、100℃にした。ガス濃度と出力電圧は直線的な関係を示しながら0.5ppm以下の低濃度から5%以上の高濃度まで、5桁の広い範囲の濃度を正確に検知することができた。

#### 実施例 6

- [0087] 触媒からの発熱エネルギーが周辺に伝わらないように、熱伝導の低いメンブレインの上に触媒を形成し、その温度差を用いて熱電変換することで発電する熱電発電素子を図9-10に示した。この実施例では、ディスペンサを用いて触媒パターンを形成したマイクロ熱電発電素子の発電特性を調べた。
- [0088] 図15に、ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ触媒熱電発電素子の室温での発電特性を示す。触媒形状を高い精度で制御することでガス応答(燃焼)特性が大きく依存する。左は塗布精度が低く、形状が不均一なもの、右は最適構造に近い形状で形成されたものを示す。
- [0089] 触媒パターンをメンブレンだけに限定して形成することで、温度差を最大限にすることが重要であるが、その形状精度に寄って、その特性が大きく変わる。図15に示したように、触媒形状によって、発熱による電圧の線形成が大きく変わる。高い精度で形成した触媒パターンの素子(右)では、より低い濃度の燃料ガス濃度でも安定した電圧が得られる。
- [0090] 混合ガス流量は100又は200ml/minで評価した。被検出ガスとして、水素を含む空気混合ガス、水素濃度1%、3%を使用した。図14に示したように、室温で、60秒で混合ガスを流し始め、300秒で空気流に切り替え、その応答特性を調べたところ、室温からでも安定した反応が得られた。熱電発電素子の場合、ディスペンサで微細パターンを形成した触媒を用いることで、低温での触媒活性が高く、加熱しなくても効率よく発電することができる。
- [0091] 従来報告された発電素子では、ヒータで触媒を暖めて触媒反応を起こした(例えば、Schaevitz, S. B., et. al., "A MEMS Thermoelectric Generator", in Proc. 11th International Conference on Solid State Sensors and Actuators Transducers '01/Eurosensors XV, Vol. 1, 30-33, edited by Obermeier, E., Springer, Munich,



Germany, 2001)。本発明では、最適化された触媒性能を持つ触媒材料を直接マイクロ素子に集積化できるディスペンサによるパターン形成技術を活用することで、室温でも十分に触媒反応が起きる、加熱機構を必要としないマイクロ発電素子を作ることができた。

[0092] 表1に、ディスペンサを用いて、メンブレンの裏面(下面)に触媒の微細パターンを形成した場合と、表面(上面)に形成した発電器において、触媒混合ガス流量100、200ccm、水素濃度1、3%に対して発電量を評価した結果を示す。素子は、図10のものをを用いた。この素子から、水素濃度3%、流量200ccmの条件で最大発電量約0.33  $\mu$ Wが得られた。

[0093] [表1]

マイクロ熱電発電素子の発電特性

	H2/Air flow	抵抗	起電力	触媒温度上昇	温度差	発電力
		/k $\Omega$	$\Delta V_s$ / mV	$\Delta T_A$ / $^{\circ}$ C	$\Delta T_{A-B}$ / $^{\circ}$ C	P/nW
裏面	1% 100ccm	67.8	15.020	9.17	8.170	0.832
	3% 200ccm	67.7	117.850	31.13	17.000	51.287
表面	1% 100ccm	79.9	13.370	4.31	3.210	0.559
	1% 200ccm	79.9	21.540	7.23	5.570	1.452
	3% 200ccm	30.8	201.00	38.35	20.730	327.9

## 実施例 7

[0094] 半導体材料をディスペンサで形成することで、その材料がもつ性能を活かして、マイクロガスセンサのガス検出材として適用した。半導体材料は、市販の酸化スズ粉末(Aldrich Tin Oxide nanopowder 54967-25G)を用いた。これは、ナノサイズの微粒子で、且つその結晶性が高いことで、可燃性ガスに適していた。

[0095] (1)ペースト作製

この粉末を、テルピネオールとエチルセルロースで作ったビークルと混合し、ペースト状の機能性材料を調製した。粘度が高い場合、例えば、粉末:ビークル=1:4の比で10000cPs程度、エタノールを添加して粘度調整を行った。凡そ、5%エタノール添加で、粘度は3000cpsまで減少した。10%のエタノール添加で、粘度は1000cps程度まで減少した。

[0096] (2) マイクロセンサへの集積

センサプラットフォームは、SiGeプロセスを抜いた熱電式マイクロセンサを用いた。ディスペンサを用いて、2つの白金ラインの間にSiGeパターンの代わりに酸化スズのペーストを塗布して、酸化スズマイクロ素子を作製した。

[0097] (3) ガス応答特性評価

マイクロヒータで半導体パターンを加熱しながら、エア－と1%水素／エア－を切り替えて流した時の酸化スズパターンの抵抗変化を評価した。100℃の加熱条件で、図16に示したような結果が得られた。水素ガスに対する感度(抵抗変化)は、ドーブしてない酸化スズセラミックスセンサの感度とほぼ同じであった。しかし、通常のセラミックスセンサと比べて、優れた性能としては、100℃という低温でも応答速度が速いことであった。特に、回復が1分ほどと、通常のセラミックスセンサの1時間と比べて飛躍的に改善できた。

産業上の利用可能性

[0098] 以上詳述したように、本発明は、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサに係るものであり、本発明により、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供することができる。本発明の熱電式ガスセンサでは、マイクロヒータにより触媒温度を細かく制御できるので、それにより、触媒そのものにガス選択性を与えることができる。本発明により、簡単な素子でより選択性を高めたガスセンサを提供できる。また、本発明では、熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成することで、高速応答及び高感度の濃度測定が実現できる。

[0099] また、本発明は、可燃性ガスと反応する材料の微細パターンをディスペンサにより作製する微細パターン形成方法に係るものであり、本発明により、幅広い粘度の原料を利用することが可能であり、圧力及び衝撃に弱い構造の上にも微細パターンを形成できる。基板表面形状に凹凸があっても、特定部分に機能性材料の微細パターン形成できるので、この方法を用いて、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を利用する熱電式ガスセンサ又は熱電発電素子の触媒形成が可能である。優れた性能の触媒をそのまま微細パターンとして形成することで、素子の一部としての触媒性能を画期的に向上させることができる。触媒反応が活発に行われる温度を室温以

下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした、新しいガスセンサ素子又は熱電発電器を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0100] [図1] マイクロ熱電式ガスセンサの断面図を示す。
- [図2] メンブレンが二つのマイクロ熱電式ガスセンサの断面図を示す。
- [図3] マイクロ熱電式ガスセンサの上面図を示す。
- [図4] アルミナ基板上に形成した熱電式水素センサの室温25℃に於ける水素濃度1%に対する応答特性。a)は電圧信号 $V_s$ と、高温部と低温部の温度差 $\Delta T$ を示し、b)は高温部、低温部の各々の温度変化を示す。
- [図5] マイクロ熱電式ガスセンサのマイクロヒータを100℃にした際の、水素1%の空気混合ガスの100ccmフローに対する応答特性を示す。左の軸に発生電圧信号、右の軸に高温部と低温部の温度差の変化を同時に示す。
- [図6] マイクロ熱電式ガスセンサ(左)とアルミナ基板上に形成した熱電式ガスセンサ(右)の応答特性の違いを示す。
- [図7] スパッタ法で作製した薄膜白金触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの可燃性ガス応答特性の温度依存性を示す。
- [図8] 平滑でない凹凸面の谷底にパターン形成するイメージ図を示す。
- [図9] マイクロ触媒熱電発電素子の構造を示す。
- [図10] マイクロ触媒熱電発電素子の上面図を示す。
- [図11] マイクロ熱電式ガスセンサの断面図を示す。
- [図12] スパッタ蒸着で作製した白金触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温から120℃までの応答特性を示す。
- [図13] ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温での応答特性を示す。
- [図14] ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサ素子の応答特性を示す。極めて薄い濃度の可燃性ガスでも安定した出力が得られる。
- [図15] ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ触媒熱電発電素子の発電特性を示す。触媒形状を高い精度で制御することでガス応答(燃焼)特性が大きく依存す

る。左は塗布精度が低く、形状が不均一なものであり、右は最適構造に近い形状で形成されたものである。

[図16]ディスペンサで形成した半導体を用いたマイクロガスセンサの応答特性を示す。

#### 符号の説明

[0101] (図1〜3)

- 1 熱電変換材料膜
- 2 ヒータ
- 3 絶縁層
- 4 電極・配線
- 5 触媒
- 6 シリコン基板
- 7a、7b 窒化物・酸化物の多層膜
- 8a、8b メンブレン

(図9〜11)

- 1 熱電変換材料膜
- 2 ヒータ
- 3 絶縁層
- 4 電極・配線
- 5 触媒パターン
- 6 シリコン基板
- 7a 窒化物・酸化物の多層膜
- 7b 窒化物・酸化物の多層膜
- 8 メンブレン

## 請求の範囲

- [1] 基板に、熱遮蔽のためのメンブレンを形成し、このメンブレン上に、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材と、この反応による発熱から発生する局所的な温度差を電圧信号に変換する熱電変換材料膜と、ガスセンサの安定したガス検出を促すための温度制御用のマイクロヒータとを形成し、且つ熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成したことを特徴とするマイクロ熱電式ガスセンサ。
- [2] 熱電変換材料膜が、高温部と低温部を有する熱電対の片分である請求項1に記載の熱電式ガスセンサ。
- [3] 熱電変換材料膜が、高温部と低温部を有する熱電対であって、この熱電対を複数個有し、この複数個の熱電対が直列に接続されている請求項1に記載の熱電式ガスセンサ。
- [4] 基板の背面をウェットエッチングすることで厚さ $1\mu\text{m}$ 以下のメンブレンとした請求項1から3のいずれか1項に記載の熱電式ガスセンサ。
- [5] 基板上に、メンブレンを複数個設けた請求項4に記載の熱電式ガスセンサ。
- [6] メンブレン上に、メンブレンに接触した状態で形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に絶縁膜及びヒータに接触した状態で形成され、且つ絶縁膜とヒータとを密着させる密着膜とを有し、前記ヒータと熱的に接触して触媒材層が形成され、それが絶縁膜により電氣的に絶縁されている請求項1から6のいずれか1項に記載の熱電式ガスセンサ。
- [7] 熱電変換材料膜パターンを作製した後、高温熱処理することでその結晶質を向上させた請求項1に記載の熱電式ガスセンサ。
- [8] 熱電変換材料膜として、SiGe薄膜を形成した請求項1から7のいずれか1項に記載の熱電式ガスセンサ。
- [9] 基板に、熱遮蔽のためのメンブレンを形成し、このメンブレン上に、熱電変換材料膜パターンを形成した後、ヒーターパターンを形成し、酸化膜の絶縁層を形成し、電極接触部のウィンドウを開けてから配線パターンを形成し、次いで、基板の背面をウェットエッチングすることを特徴とするマイクロ熱電式ガスセンサの作製方法。
- [10] ガスセンサ又は熱電発電器の基板上に、触媒又は抵抗体の微細パターンを形成

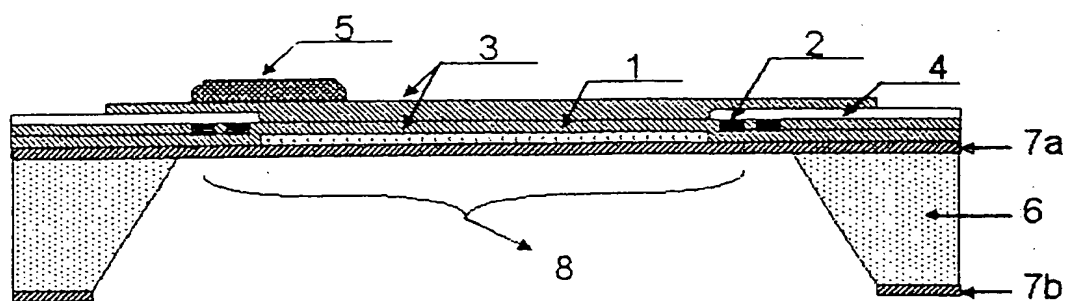
する方法であって、(1)触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、(2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、(3)それによって、機能性材料の所定の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成する、ステップからなることを特徴とする上記微細パターン形成方法。

- [11] 原料の粘度が、0.001から100Pa・sの範囲である請求項10に記載の微細パターン形成方法。
- [12] ディスペンサの吐出部のノズル先端と基板の相対的な位置関係が互いに接触せず、且つ、衝撃を制御して吐出することで、基板上に微細パターンを形成する請求項10に記載の微細パターン形成方法。
- [13] ディスペンサの吐出部のノズル先端と基板の相対的な位置関係を調節して、基板表面形状に凹凸がある基板の溝底の特定部分に、機能性材料を塗布する請求項10に記載の微細パターン形成方法。
- [14] ガスセンサ素子の触媒材を形成する際に、(1)触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、(2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、(3)それによって、機能性材料の所定の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成する、ことにより触媒材を形成したことを特徴とするガスセンサ素子。
- [15] 熱電発電器の発熱部を形成する際に、(1)触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、(2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、(3)それによって、機能性材料の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成する、ことにより発熱部を形成したことを特徴とする熱電発電器。
- [16] 酸化物及び触媒を含む機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成することにより、触

媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした請求項14に記載のガスセンサ素子。

- [17] 酸化物及び触媒を含む機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態では微細パターンを形成することにより、触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした請求項15に記載の熱電発電器。
- [18] 上記微細パターンに使われる触媒粉末の作製又は触媒ペーストの作製において、金属の塩化物と酸化物粉末を有機物分散材と混合し、150℃から300℃までの温度で加熱処理する、又は粒子径がナノメートルの金属と酸化物粉末を混合することでナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成する請求項10に記載の微細パターン形成方法。
- [19] 上記微細構造が制御されたままの状態では塗布できる触媒パターン形成をメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、その触媒の発熱を最大限高めることを可能とした請求項14に記載のガスセンサ素子。
- [20] 上記微細構造が制御されたままの状態では塗布できる触媒パターン形成をメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、その触媒の発熱を最大限高めることを可能とした請求項15に記載の熱電発電器。
- [21] 上記ガスセンサ素子において、熱電変換原理を用いることでガス検出濃度範囲が1 ppm以下から5%以上の可燃性ガスが検知可能である請求項16に記載のガスセンサ素子。
- [22] 結晶性及び微細構造が制御されたままの状態では塗布できる抵抗体パターン形成をメンブレンのようなマイクロ素子構造に集積適用することで、抵抗体材料の特性を活かして、低温動作でのガス応答速度を速くした請求項10に記載の微細パターン形成方法。
- [23] 触媒材又は抵抗体の微細パターンが、所定の微細構造が制御されたままの状態では基板上の所定の位置に形成されていることを特徴とするガスセンサ素子。
- [24] 触媒材又は抵抗体の微細パターンが、所定の微細構造が制御されたままの状態では基板上の所定の位置に形成されていることを特徴とする熱電発電器。

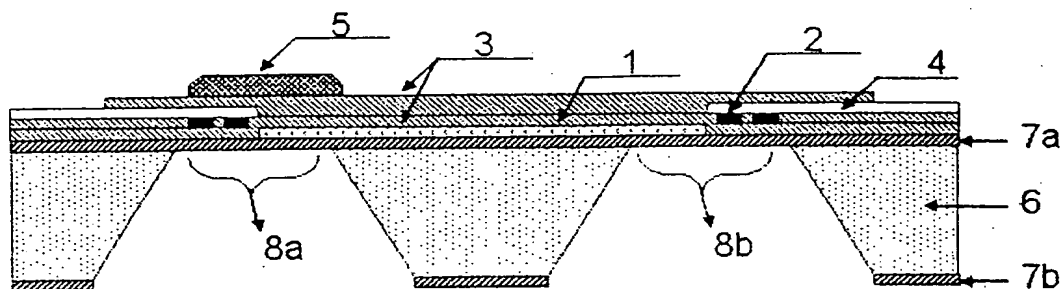
[図1]



Si
  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
 SiO<sub>2</sub>
 Pt/Ti

SiGe
  Au/Ti
  Catalyst

[図2]



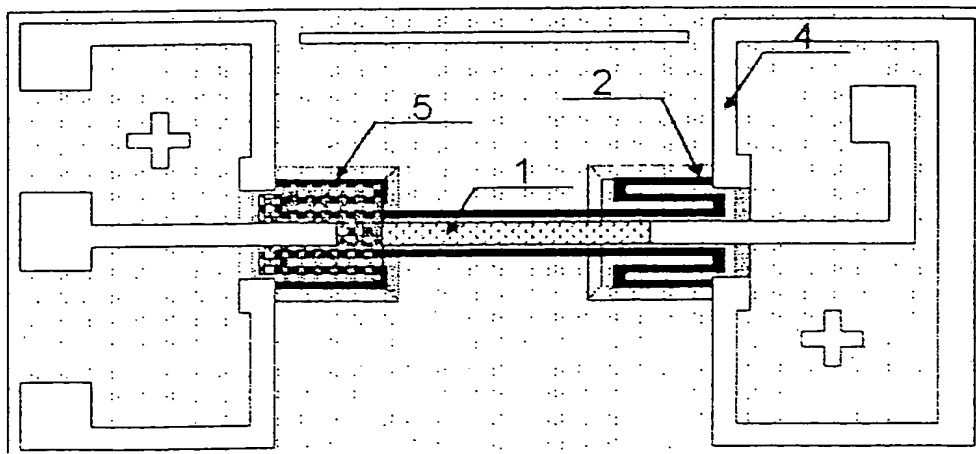
Si
  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
 SiO<sub>2</sub>
 Pt/Ti

SiGe
  Au/Ti
  Catalyst

[図3]

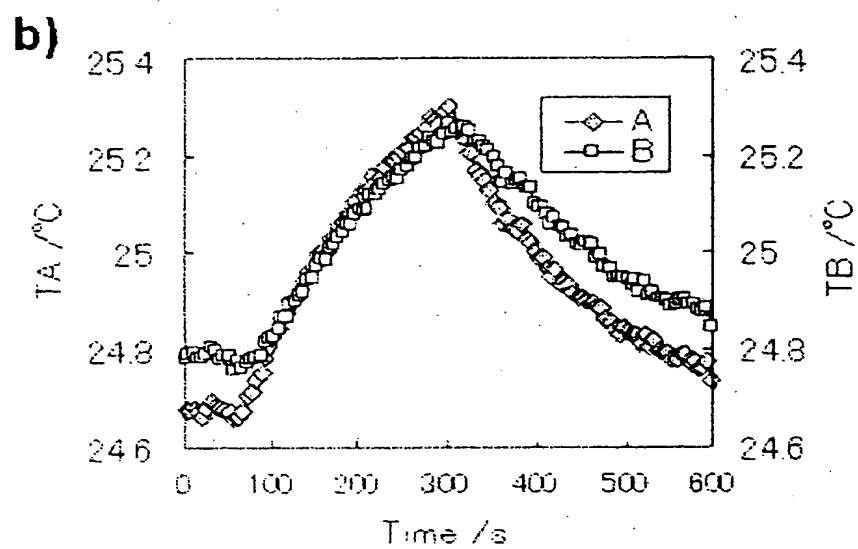
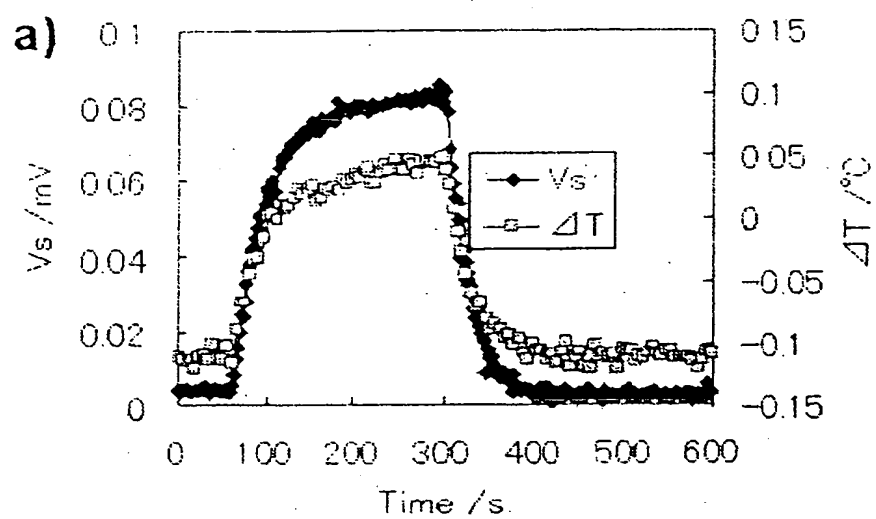
Si
  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
 SiO<sub>2</sub>
 Pt/Ti

SiGe
  Au/Ti
  Catalyst

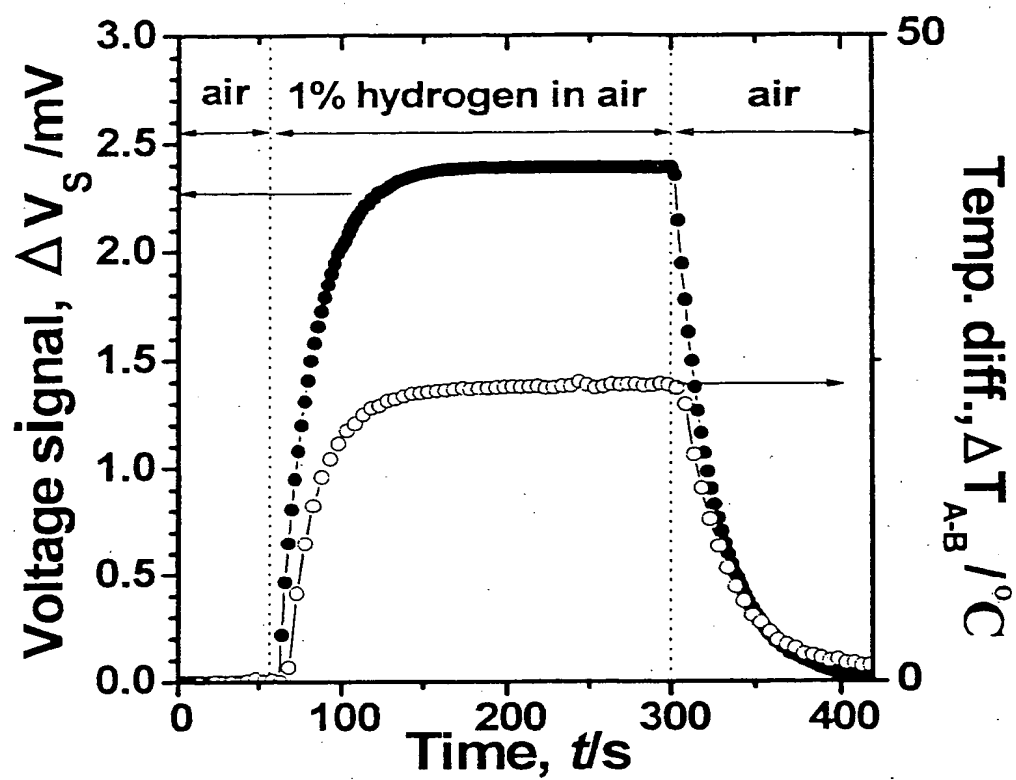




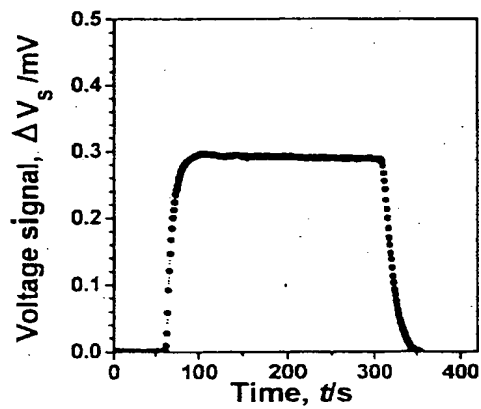
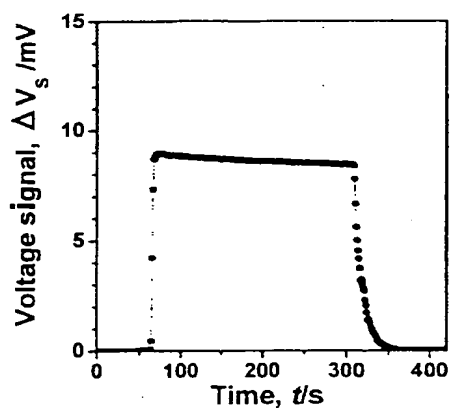
[図4]



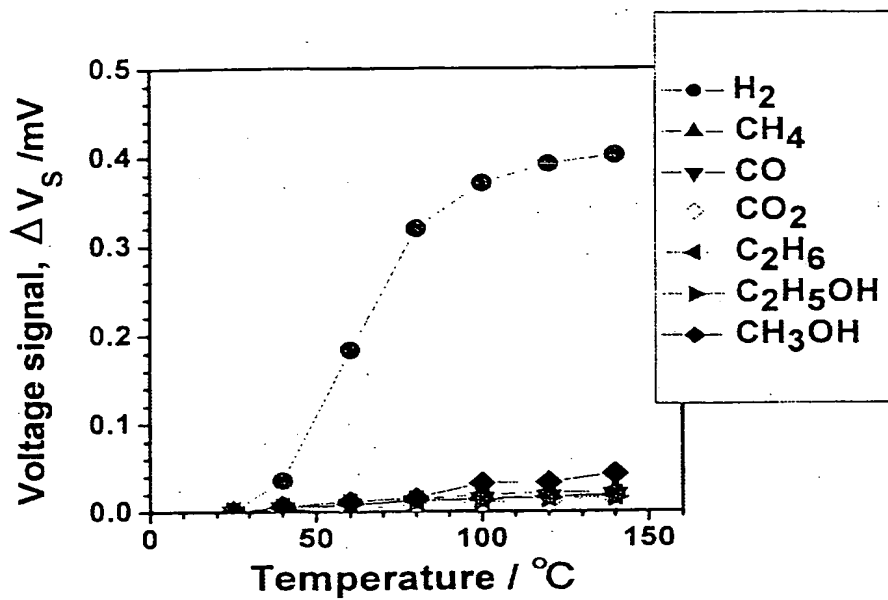
[5]



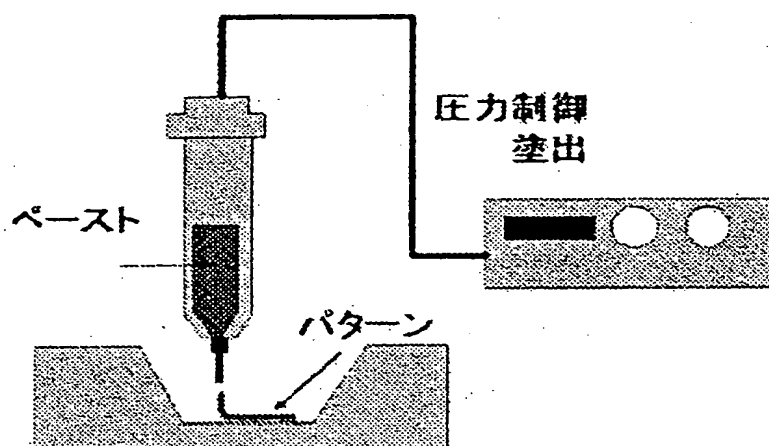
[6]



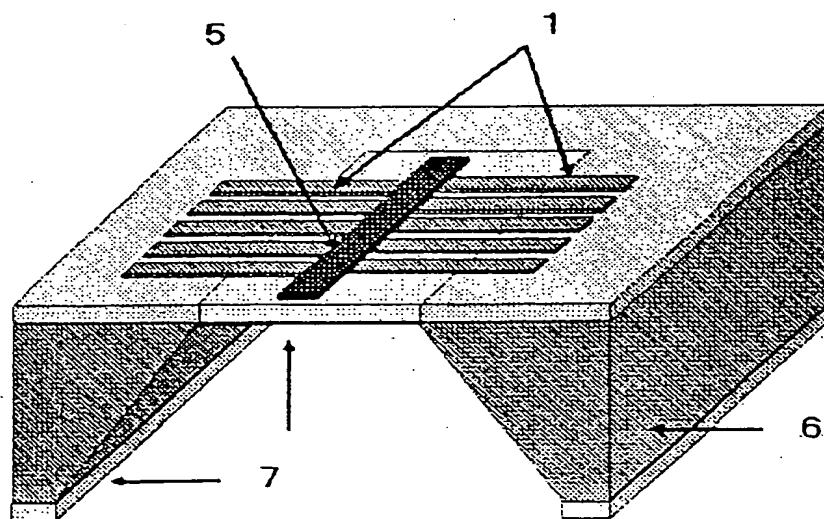
[図7]



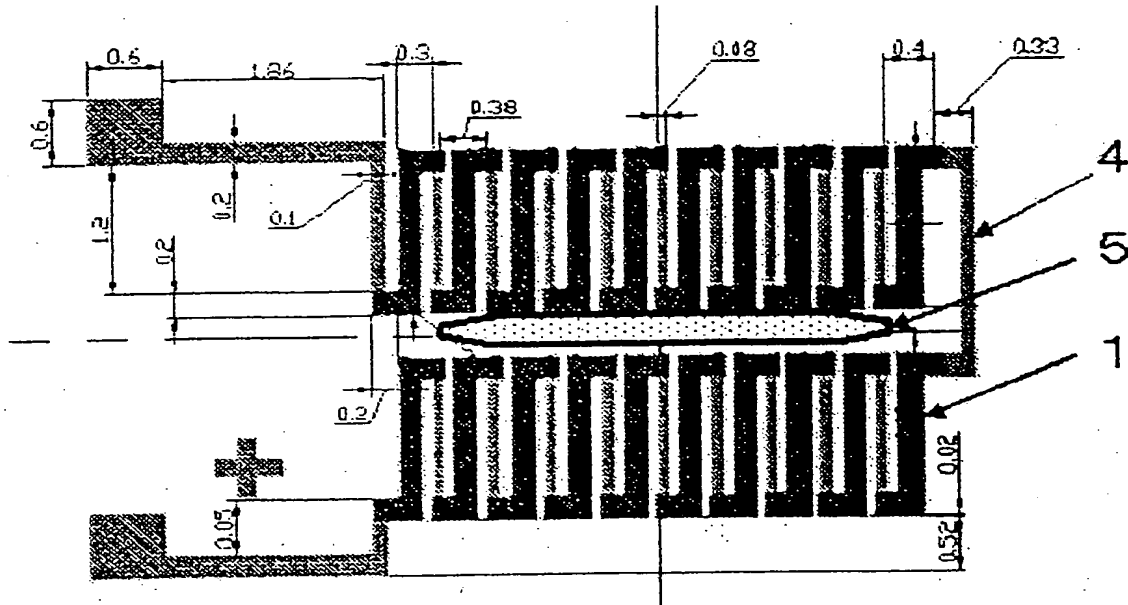
[図8]



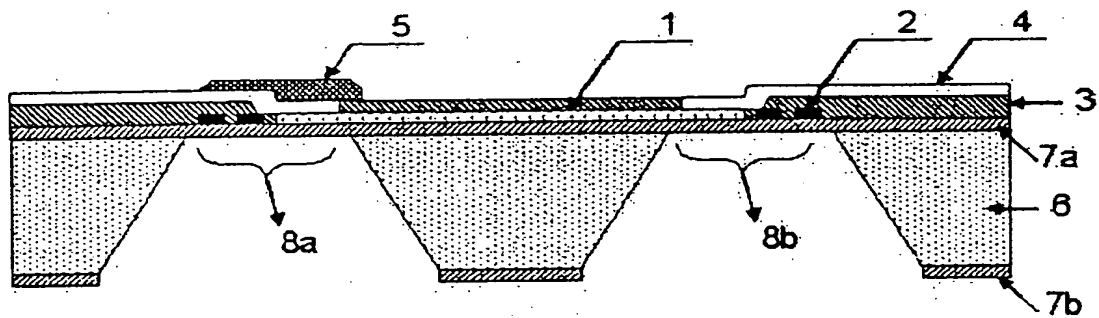
[図9]










[図10]



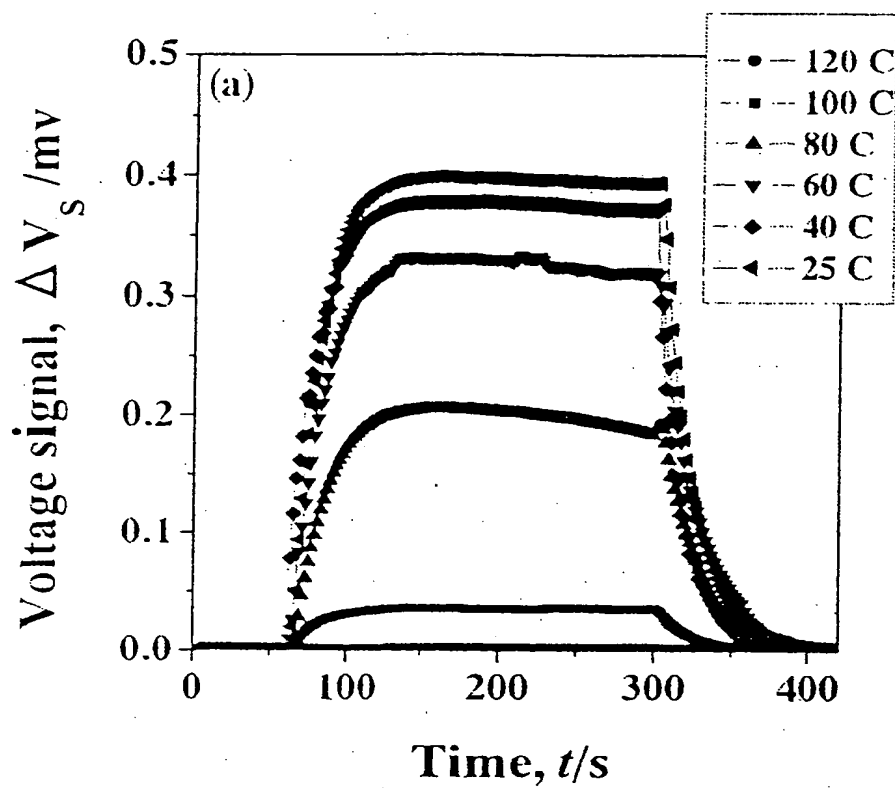
[图 11]



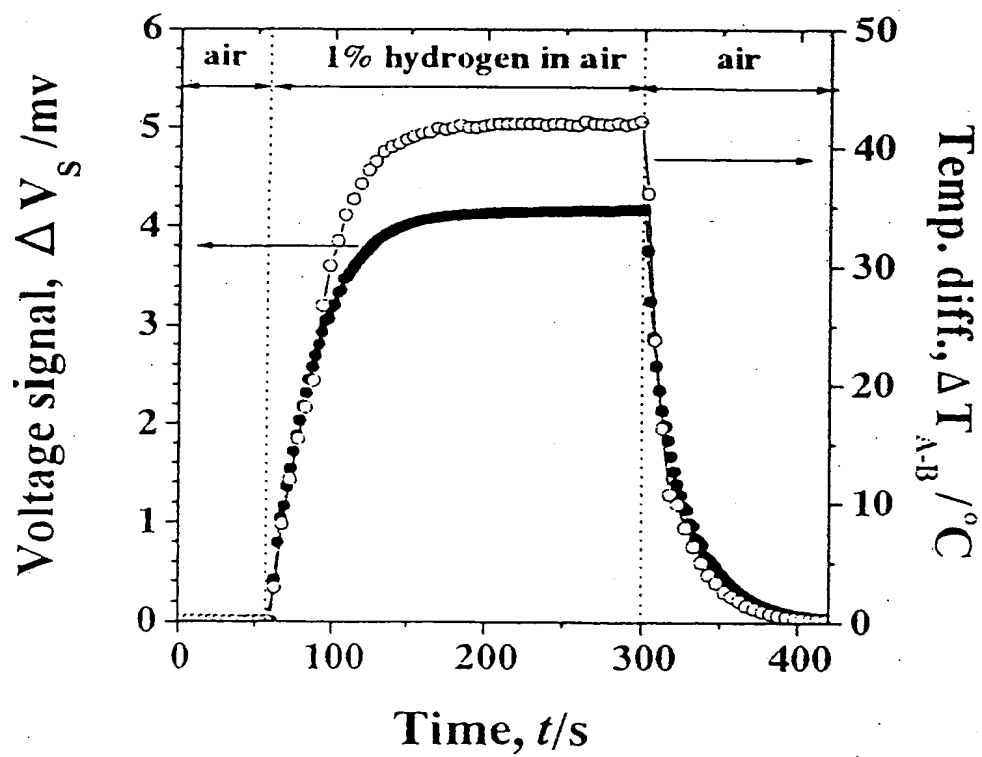
 Si
  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
 SiO<sub>2</sub>
 Pt/Ti

 SiGe
  Au/Ti
  Catalyst

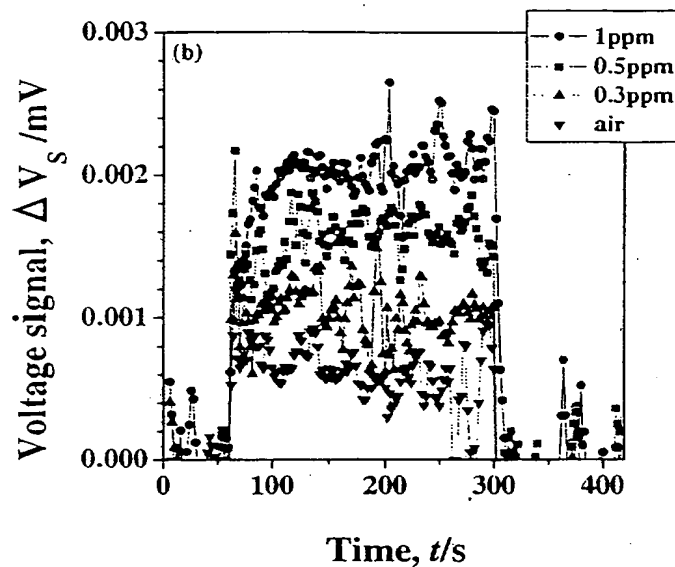
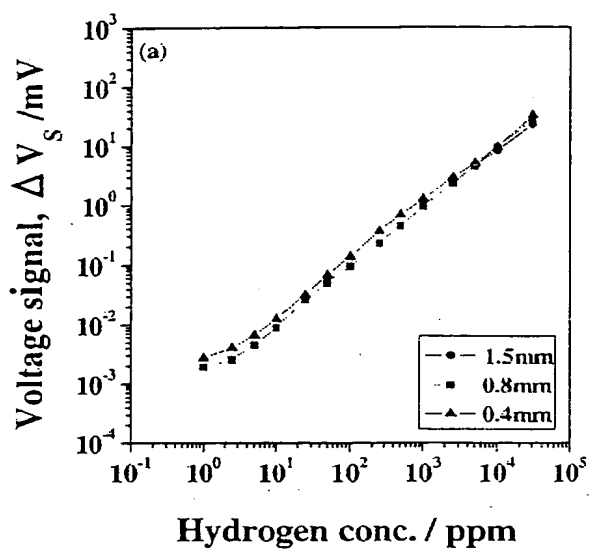
[圖12]



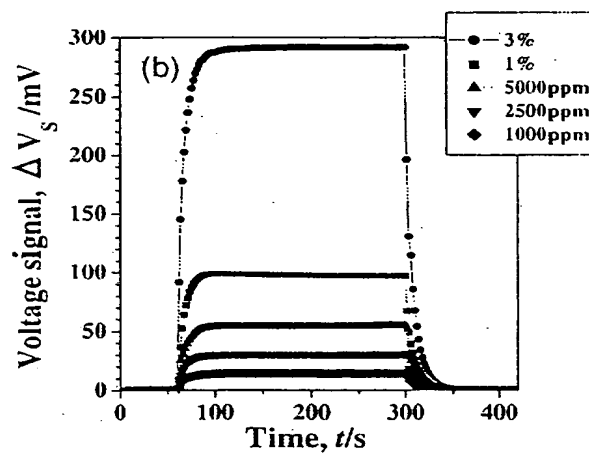
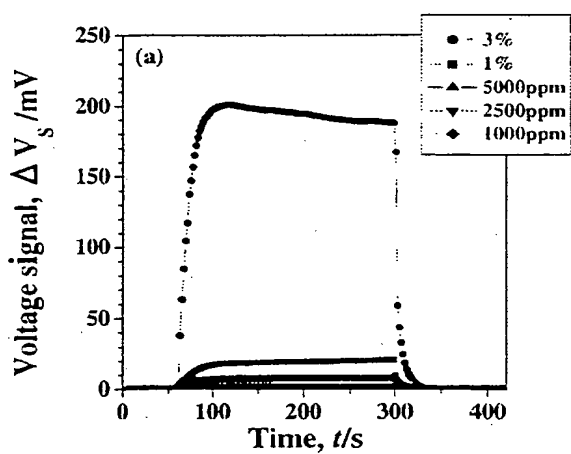
[圖13]



[図14]



[図15]



[図16]

